

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04164298  
PUBLICATION DATE : 09-06-92

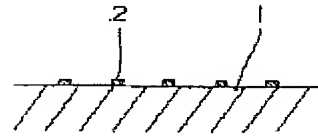
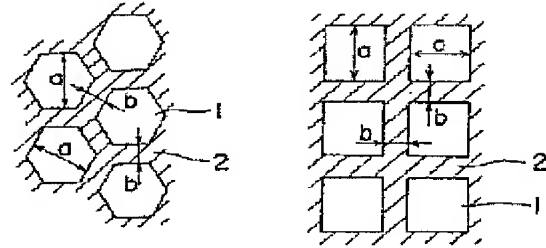
APPLICATION DATE : 29-10-90  
APPLICATION NUMBER : 02288501

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : AMITANI KOJI;

INT.CL. : G21K 4/00

TITLE : MANUFACTURE OF RADIATION  
IMAGE CONVERSION PANEL



ABSTRACT : PURPOSE: To enable an accelerated phosphor layer having a good and fine columnar structure to be easily formed by providing a pattern layer of materials having different heat conductivity on the surface of a support body, and depositing the accelerated phosphor at the side of the pattern layer.

CONSTITUTION: The surface of a conversion panel support body 1 comprising each type of high polymer materials is provided with a pattern layer 2 comprising such a material as having heat conductivity different from the material of the aforesaid surface. In this case, a ratio of the heat conductivity  $K_s$  of the support body surface material to the heat conductivity  $K_p$  of the layer 2 is preferably taken as  $0.2 > K_s/K_p > 5$  at a temperature of 200K. For the layer 2, metal, an organic insulation material or the like is used, and the concrete shape thereof is of grating, hexagon or the like. The support body 1 with the layer 2 is placed in a deposition bath, and a device is exhausted and heated up to a level equal to or lower than approximately 400 degrees. In this process, at least one type of accelerated phosphors is heated and vaporized for deposition on the surface at the side of the layer 2 up to the predetermined thickness. According to the aforesaid construction, it is possible to form with relative ease a conversion panel capable of forming a radiation image well satisfying the required sharpness as well as radiation sensitivity and image granularity.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-164298

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月9日

G 21 K 4/00

N

8805-2G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

⑭ 発明の名称 放射線画像変換パネルの製造方法

⑯ 特 願 平2-288501

⑰ 出 願 平2(1990)10月29日

⑱ 発 明 者 本 田 哲 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑱ 発 明 者 網 谷 幸 二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
⑳ 代 理 人 弁理士 大井 正彦

明 細 書

1. 発明の名称

放射線画像変換パネルの製造方法

2. 特許請求の範囲

支持体上に輝尽性蛍光体層を備えた放射線画像変換パネルの製造方法において、

支持体の表面に当該支持体の表面物質とは熱伝導率が異なる物質からなる微細なパターン層を設け、このパターン層側の面上に輝尽性蛍光体を気相堆積法により堆積させて輝尽性蛍光体層を形成することを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、放射線画像変換パネルの製造方法に関し、詳しくは、画像の鮮鋭性の高い放射線画像変換パネルの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

例えば医療の分野においては、病気の診断にX線画像のような放射線画像が多く用いられている。

放射線画像の形成方法としては、従来、被写体を透過したX線を蛍光体層(蛍光スクリーン)に照射し、これにより可視光を生じさせてこの可視光を通常の写真を撮るときと同じように、銀塩を使用したフィルムに照射して現像する、いわゆる放射線写真法が一般的であった。

しかるに、近年、銀塩を塗布したフィルムを使用しないで蛍光体層から直接画像を取り出す方法として、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収させ、しかる後この蛍光体を例えば光または熱エネルギーで励起することにより、この蛍光体に吸収されて蓄積されていた放射線エネルギーを蛍光として放射させ、この蛍光を検出して画像化する方法が提案されている。

例えば米国特許第 3,859,527号明細書、特開昭55-12144号公報には、輝尽性蛍光体を用い、可視光線または赤外線を輝尽性起光として用いた放射線画像変換方法が示されている。この方法は、基板上に輝尽性蛍光体層を形成した放射線画像変換パネルを使用するものであり、この放射線画像

変換パネルの輝尽性蛍光体層に被写体を透過した放射線を当てて、被写体の各部の放射線透過度に対応する放射線エネルギーを蓄積させて遊像を形成し、しかる後にこの輝尽性蛍光体層を輝尽励起光で走査することによって各部に蓄積された放射線エネルギーを輝尽発光として放射させ、この光の強弱による光信号を例えば光電変換し、画像再生装置により画像化するものである。この最終的な画像はハードコピーとして再生されるか、またはCRT上に再生される。

このような放射線画像変換方法に用いられる輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルには、前述の蛍光スクリーンを用いる放射線写真法の場合と同様に、放射線吸収率および光変換率（両者を含めて以下「放射線感度」と称する）が高いことが必要であり、しかも画像の粒状性がよく、さらに高鮮鋭性であることが要求される。

しかるに、画像の鮮鋭性は、放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層の層厚が薄いほど高い傾向にあり、鮮鋭性の向上のためには、輝尽性蛍光体

層の薄層化が必要であった。

一方、画像の粒状性は、放射線量子数の場所的ゆらぎ（量子モトル）あるいは放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層の構造的乱れ（構造モトル）等によって決定されるので、輝尽性蛍光体層の層厚が薄くなると、輝尽性蛍光体層に吸収される放射線量子数が減少して量子モトルが増加し、構造的乱れが顕在化して構造モトルが増加して画質の低下を生ずる。従って、画像の粒状性を向上させるためには、輝尽性蛍光体層の層厚は厚くする必要がある。

このように、従来の放射線画像変換パネルは、放射線感度および画像の粒状性と、画像の鮮鋭性とが輝尽性蛍光体層の層厚に対してまったく逆の傾向を示すので、放射線感度および粒状性と、鮮鋭性とがある程度相互に犠牲にされる状態で製造されてきた。

このような状況の中で、放射線画像の鮮鋭性を改善する手段がいくつか提案されている。例えば放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層中に白色

- 3 -

粉体を混入する手段（特開昭55-146447号公報参照）、放射線画像変換パネルを輝尽性蛍光体の輝尽励起光波長領域における平均反射率が当該輝尽性蛍光体の輝尽発光波長領域における平均反射率よりも小さくなるように着色する手段（特開昭55-163500号公報参照）等が提案されている。しかし、これらの手段では、鮮鋭性は改善されるが、その結果必然的に放射線感度が低下する問題がある。

一方、本願の出願人によって、輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルにおける従来の欠点を改良した技術として、表面に多数の微細な凹凸パターンを有する支持体に、この表面構造をそのまま引き継ぎ支持体に対してほぼ垂直方向に成長した微細な柱状構造（以下「微細柱状構造」という）からなる輝尽性蛍光体層を形成する手段が本願の出願人によって提案されている（特開昭61-142497号公報参照）。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、上記の特開昭61-142497号公報の技術

- 4 -

では、支持体の表面に多数の微細な凹凸パターンを形成することが必要であるが、この凹凸パターンは、支持体そのものをエンボッシュするエンボッシュ法、光、熱、薬品等で支持体に固着硬化する樹脂を素材とするインクを用いてグラビア法またはシルク法等により印刷した後、乾燥、硬化処理を行う印刷法または写真蝕刻法により形成しなければならないため、凹凸パターンの形成工程が複雑であり、手間のかかる問題がある。

本発明は輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルに関連し、これをさらに改良するものであり、本発明の目的は放射線感度および粒状性が向上すると共に鮮鋭性の高い画像を与える放射線画像変換パネルの製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

以上の目的を達成するために、本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、支持体の表面に当該支持体の表面物質とは熱伝導率が異なる物質からなるパターン層を設け、このパターン層側の面上に輝尽性蛍光体を気相堆積法により堆積させることによ

- 5 -

- 730 -

- 6 -

り、比較的簡易に良好な微細柱状構造からなる輝尽性蛍光体層を形成することができることを見出して、本発明を完成するに至ったものである。

そこで、本発明の放射線画像変換パネルの製造方法は、支持体上に輝尽性蛍光体層を備えた放射線画像変換パネルの製造方法において、支持体の表面に当該支持体の表面物質とは熱伝導率が異なる物質からなる微細なパターン層を設け、このパターン層側の面上に輝尽性蛍光体を気相堆積法により堆積させて輝尽性蛍光体層を形成することを特徴とする。

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明においては、第1図および第2図に示すように、放射線画像変換パネル（以下適宜「変換パネル」と略称する）の支持体1の表面に、当該支持体1の表面物質とは熱伝導率が異なる物質からなるパターン層2を設ける。

支持体1の表面物質の熱伝導率を $K_s$ 、パターン層2の熱伝導率を $K_p$ とすると、温度300Kにおける両者の比の値が

- 7 -

遮光層を設けた構成であってもよい。この場合は、支持体1の表面物質の熱伝導率 $K_s$ は光反射層や遮光層を構成する物質の熱伝導率によって決定される。

パターン層2を構成するパターン物質としては、金属、有機絶縁材料、フォトレジスト材料等を用いることができる。具体的には、ガラス、セラミクスよりなる支持体1の表面に金属からなるパターン層2を設ける構成、金属からなる支持体1の表面に、有機絶縁材料やフォトレジスト材料からなるパターン層2を設ける構成、PET（ポリエチレンテレフタレート）やTAC（トリアセートセルロース）からなる支持体1の表面に、金属からなるパターン層2を設ける構成等を採用することができる。

パターン層2の形態は特に限定されないが、パターン層2と、このパターン層2により囲まれた部分のうち、熱伝導率が低い方の部分に選択的に輝尽性蛍光体の微細な柱状結晶が堆積していくので、最終的に得られる微細柱状構造の輝尽性蛍光

$$0.2 > K_s / K_p$$

を満足するか、または

$$K_s / K_p > 5$$

を満足することが好ましい。

支持体1の構成材料としては、各種高分子材料、セラミクス、ガラス、金属等を用いることができる。具体的には、セルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセートセルロースフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、セラミクス板、ガラス板、アルミニウム、鉄、銅、クロム等の金属シート、金属酸化物の被覆層を有する金属シート等を挙げることができる。

支持体1の厚さは、その材質等によって異なるが、一般的には100 $\mu$ m～5mmが好ましく、取扱いの利便性から、特に200 $\mu$ m～2mmが好ましい。

また、支持体1は、高分子材料、ガラス、セラミクス等の非金属製の基板の表面に、光反射層や

- 8 -

体層の状態を考慮して最適な形態を選択することが望ましい。具体的には、第1図(a)、(c)に示すような格子状、または第1図(b)に示すような六角形状、およびそのネガ・ポジの関係にあたる各島状の形態等を挙げることができる。また熱伝導率の高い部分の大きさは5～15 $\mu$ mが好ましく、熱伝導率の低い部分の大きさは30～50 $\mu$ mが好ましい。

パターン層2の厚さは、10<sup>2</sup>～10<sup>4</sup>Åが好ましく、特に10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup>Åが好ましい。

本発明においては、以上のようにして得られた、表面にパターン層2が設けられた支持体1を用い、このパターン層2側の面上に輝尽性蛍光体を気相堆積法により堆積させて微細柱状構造からなる輝尽性蛍光体層を形成する。

輝尽性蛍光体層の形成手段である気相堆積法としては、真空蒸着法（以下適宜単に「蒸着法」と記す）、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法等を挙げることができる。

気相堆積法によれば、一般に、結晶成長が促進される結晶面と、部分的に雰囲気ガス等が吸着さ

- 9 -

- 10 -

れて結晶成長が抑制される面が生ずる。しかるに本発明においては、支持体 1 の表面に当該支持体 1 の表面物質とは熱伝導率が異なる物質からなるパターン層 2 を設けているので、熱伝導率の低い部分に選択的に輝尽性蛍光体の結晶が成長するようになり、この結晶成長が促進される面は、蒸発分子または原子が付着する方向にどんどん成長する。一方、熱伝導率の高い部分は、熱伝導率の低い部分に比べて蛍光体材料が気相堆積する確率が低いことにより支持体平面方向への結晶成長が抑制されて、輝尽性蛍光体の堆積が少なく、結晶の成長方向すなわち輝尽性蛍光体層の層厚方向に伸びる細長い形状の亀裂（クラック）が発生するようになる。このように支持体 1 のパターン層 2 が設けられた側の面には、輝尽性蛍光体層の層厚方向に多数の微細なクラックを有する微細柱状構造からなる輝尽性蛍光体層が形成される。

例えば蒸着法により輝尽性蛍光体層を形成する場合、パターン層 2 を設けた支持体 1 を蒸着装置内に設置した後、蒸着装置内を排気して $10^{-6}$

Torr程度の真空度とする。次いで、パターン層 2 が設けられた支持体 1 を  $400^{\circ}\text{C}$  以下の温度に加熱して、輝尽性蛍光体の少なくとも 1 種を抵抗加熱法、電子ビーム法等の方法により加熱蒸発させて、支持体 1 のパターン層 2 が設けられた側の表面に輝尽性蛍光体を所定の厚さに堆積させる。

この結果、結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層が形成されるが、蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また蒸着工程では、複数の抵抗加熱器または電子ビームを用いて共蒸着を行うことも可能である。

蒸着終了後、必要に応じて輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対側の面に直接または空隙を介して保護層を設けてもよい。

また、蒸着法においては、輝尽性蛍光体原料を複数の抵抗加熱器または電子ビームを用いて共蒸着し、支持体のパターン層が設けられた側の表面で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

さらに、蒸着法においては、蒸着時、必要に

- 11 -

じて被蒸着物（支持体または保護層）を冷却または加熱してもよい。また、蒸着終了後に輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。また、蒸着法においては、必要に応じて $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 等のガスを導入して反応性蒸着を行ってもよい。

例えばスパッタリング法により輝尽性蛍光体層を形成する場合、蒸着法と同様にパターン層を有する支持体をスパッタリング装置内に設置した後、装置内を一旦排気して $10^{-6}$ Torr以下の真空度とし、次いで、スパッタリング用のガスとして $\text{Ar}$ 、 $\text{Ne}$ 等の不活性ガスをスパッタリング装置内に導入して、 $10^{-3}$ Torr程度のガス圧とする。

次に、輝尽性蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、支持体のパターン層が設けられた側の表面に輝尽性蛍光体層を所定の厚さに堆積させる。

このスパッタリング工程では、蒸着法と同様に複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、それぞれ異なる輝尽性蛍光体からなる複数のターゲットを用いて、同時また

は順次、ターゲットをスパッタリングして輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

スパッタリング終了後、蒸着法と同様に必要に応じて輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に直接または空隙を介して保護層を設けてもよい。

スパッタリング法においては、複数の輝尽性蛍光体原料をターゲットとして用い、これを同時または順次スパッタリングして、支持体のパターン層が設けられた側の表面で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に、輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、スパッタリング法においては、必要に応じて $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 等のガスを導入して反応性スパッタリングを行ってもよい。

さらに、スパッタリング法においては、スパッタリング時に必要に応じて被蒸着物（支持体または保護層）を冷却または加熱してもよい。また、スパッタリング終了後、輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

例えばCVD法により輝尽性蛍光体層を形成する場合、輝尽性蛍光体または輝尽性蛍光体原

- 13 -

- 732 -

- 14 -

料を含有する有機金属化合物を熱、高周波電力等のエネルギーで分解することにより、支持体のパターン層が設けられた面の面に結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層を形成する。

輝尽性蛍光体層の厚さは、目的とする放射線画像変換パネルの放射線感度、輝尽性蛍光体の種類等によって異なるが、30~1000 $\mu$ mが好ましく、特に50~500 $\mu$ mが好ましい。輝尽性蛍光体層の厚さが小さすぎるときは、放射線吸収率が低下するため放射線感度が悪くなり、また画像の粒状性が低下し、さらには輝尽励起光の横方向への広がりが増大するため画像の鮮鋭性が悪くなる。

輝尽性蛍光体層の形成工程において、輝尽性蛍光体層の堆積速度は0.1~50 $\mu$ m/分が好ましい。堆積速度があまり小さいと生産性が低くなり、堆積速度があまり大きいと堆積速度のコントロールが困難となる。

輝尽性蛍光体層の形成工程において、ヒータで支持体を加熱する際の支持体の温度は400℃以下が好ましい。この温度があまり高いときは、結晶

化の進行により画像の鮮鋭性が低下しやすい。

本発明において「輝尽性蛍光体」とは、最初の光または高エネルギー放射線が照射された後に、光的、熱的、機械的、化学的または電気的等の刺激（輝尽励起）により、最初の光または高エネルギー放射線の照射量に対応した輝尽発光を示す蛍光体をいうが、実用的な面からは、波長が500nm以上の輝尽励起光によって輝尽発光を示す蛍光体が好ましい。

輝尽性蛍光体層を構成する輝尽性蛍光体としては、以下のものを用いることができる。

- (1) 特開昭48- 80487号公報に記載のBaSO<sub>4</sub>:A<sub>x</sub>（ただし、Aは、Dy、Tb、Tmの少なくとも1種を表し、xは0.001 $\leq$ x<1モル%を満たす数を表す。）で表される蛍光体。
- (2) 特開昭48- 80488号公報に記載のMgSO<sub>4</sub>:A<sub>x</sub>（ただし、Aは、HoまたはDyのいずれかを表し、xは0.001 $\leq$ x<1モル%を満たす数を表す。）で表される蛍光体。
- (3) 特開昭48- 80489号公報に記載のSrSO<sub>4</sub>:

- 1 5 -

:A<sub>x</sub>（ただし、Aは、Dy、Tb、Tmの少なくとも1種を表し、xは0.001 $\leq$ x<1モル%を満たす数を表す。）で表されている蛍光体。

(4) 特開昭51- 29889号公報に記載のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub>等にMn、Dy、Tbの少なくとも1種を添加した蛍光体。

(5) 特開昭52- 30487号公報に記載のBeO、LiF、MgSO<sub>4</sub>、CaF<sub>2</sub>等の蛍光体。

(6) 特開昭53- 39277号公報に記載のLi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Cu、Ag等の蛍光体。

(7) 特開昭54- 47883号公報に記載のLi<sub>2</sub>O·(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:Cu（ただし、xは2<x $\leq$ 3を満たす数を表す。）、Li<sub>2</sub>O·(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:Cu、Ag（ただし、xは2<x $\leq$ 3を満たす数を表す。）等の蛍光体。

(8) 米国特許第3,859,527号明細書に記載のSrS:Ce、Sm、SrS:Eu、Sm、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:S:Eu、Sm、(Zn、Cd)S:Mn、X（ただし、Xはハロゲンを表す。）で表される蛍光体。

(9) 特開昭55- 12142号公報に記載のZnS:C

u、Pb蛍光体。

(10) 同55- 12142号公報に記載の一般式がBaO·xA<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Eu（ただし、xは0.8 $\leq$ x $\leq$ 10を満たす数を表す。）で表されるアルミニウム蛍光体。

(11) 同55- 12142号公報に記載の一般式がM<sub>2</sub>O·xSiO<sub>2</sub>:A（ただし、M<sub>2</sub>は、Mg、Ca、Sr、Zn、Cd、Baを表し、Aは、Ce、Tb、Eu、Tm、Pb、Tl、Bi、Mnの少なくとも1種を表し、xは0.5 $\leq$ x<2.5を満たす数を表す。）で表されるアルカリ土類金属ケイ酸塩系蛍光体。

(12) 同55- 12142号公報に記載の一般式が(Ba、...、Mg、Ca...)FX:eEu<sup>2+</sup>（ただし、Xは、Br、Clの少なくとも1種を表し、x、y、eは、それぞれ、0<x+y $\leq$ 0.6、xy $\neq$ 0、10<sup>-4</sup> $\leq$ e $\leq$ 5 $\times$ 10<sup>-2</sup>を満たす数を表す。）で表される蛍光体。

(13) 同55- 12142号公報に記載の一般式がLnOX:xA（ただし、Lnは、La、Y、Gd、L

- 1 6 -

- 1 7 -

- 733 -

- 1 8 -

特開平 4-164298(6)

uの少なくとも1種を表し、Xは、Cl, Brの少なくとも1種を表し、Aは、Ce, Tbの少なくとも1種を表し、xは、 $0 < x < 0.1$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(14)特開昭55-12145号公報に記載の一般式が  
 $(Ba)_{1-x}(M_x)_x \cdot FX : yA$  (ただし、 $M_x$ は、Mg, Ca, Sr, Zn, Cdの少なくとも1種を表し、Xは、Cl, Br, Iの少なくとも1種を表し、Aは、Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Erの少なくとも1種を表し、x, yは、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(15)特開昭55-84389号公報に記載の一般式が  
 $BaFX : xCe, yA$  (ただし、Xは、Cl, Br, Iの少なくとも1種を表し、Aは、In, Tl, Gd, Sm, Zrの少なくとも1種を表し、x, yは、 $0 < x \leq 2 \times 10^{-2}$ 、 $0 < y \leq 5 \times 10^{-2}$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(16)特開昭55-160078号公報に記載の一般式が  
 $M_xFX : xA : yLn$  (ただし、 $M_x$ は、Mg,

Ca, Ba, Sr, Zn, Cdの少なくとも1種を表し、Aは、BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $ThO_2$ の少なくとも1種を表し、Lnは、Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm, Gdの少なくとも1種を表し、Xは、Cl, Br, Iの少なくとも1種を表し、x, yは、 $5 \times 10^{-3} \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.2$ を満たす数を表す。)で表される希土類元素付着2価金属フルオロハライド蛍光体。

(17)同55-160078号公報に記載の一般式が  
 $ZnS : A, (Zn, Cd)S : A, CdS : A, ZnS : A, X, CdS : A, X$  (ただし、Aは、Cu, Ag, Au, Mnのいずれかを表し、Xは、ハロゲンを表す。)で表される蛍光体。

(18)特開昭59-38278号公報に記載の一般式 (I)  $xM_2(PO_4)_3 \cdot NX_2 : yA$   
 一般式 (II)  $M_2(PO_4)_3 \cdot yA$

- 19 -

(式中、M, Nは、それぞれ、Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cdの少なくとも1種を表し、Xは、F, Cl, Br, Iの少なくとも1種を表し、Aは、Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sb, Tl, Mn, Snの少なくとも1種を表し、x, yは、 $0 < x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

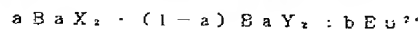
(19)特開昭59-155487号公報に記載の

一般式 (III)  $nReX_3 \cdot mAX'_2 : xEu$

一般式 (IV)  $nReX_3 \cdot mAX'_2 : xEu, ySm$

(式中、Reは、La, Gd, Y, Luの少なくとも1種を表し、Aは、Ba, Sr, Caの少なくとも1種のアルカリ土類金属を表し、X, X'は、F, Cl, Brの少なくとも1種を表し、x, yは、 $1 \times 10^{-4} < x < 3 \times 10^{-1}$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-1}$ を満たす数を表し、 $n/m$ は、 $1 \times 10^{-2} < n/m < 7 \times 10^{-1}$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

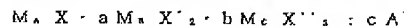
(20)特開平 2-58593号公報に記載の一般式



- 20 -

(式中、X, Yは、F, Cl, Br, Iの少なくとも1種を表し、 $X \neq Y$ であり、a, bは、 $0 < a < 1$ 、 $10^{-4} < b < 10^{-1}$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(21)特開昭61-72087号公報に記載の一般式



(ただし、 $M_a$ は、Li, Na, K, Rb, Csの少なくとも1種のアルカリ金属を表し、 $M_b$ は、Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, Niの少なくとも1種の2価の金属を表し、 $M_c$ は、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, Inの少なくとも1種の3価の金属を表し、X, X', X''は、F, Cl, Br, Iの少なくとも1種のハロゲンを表し、Aは、Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Tl, Na, Ag, Cu, Mgの少なくとも1種の金属を表し、a, b, cは、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < c \leq 0.2$ を満たす数

- 21 -

- 734 -

- 22 -



表す。)で表されるアルカリハライド蛍光体。

本発明においては、特に、このアルカリハライド蛍光体を好ましく用いることができる。

ただし、本発明においては、以上の蛍光体に限定されず、放射線を照射した後、輝尽励起光を照射した場合に輝尽蛍光を示す蛍光体であればその他の蛍光体をも用いることができる。

第3図は本発明の製造方法により得られた放射線画像変換パネルを用いて構成された放射線画像変換装置の概略を示し、3は放射線発生装置、4は被写体、5は放射線画像変換パネル、6は輝尽励起光源、7は放射線画像変換パネル5より放射された輝尽発光を検出する光電変換装置、8は光電変換装置7で検出された信号を画像として再生する再生装置、9は再生装置8により再生された画像を表示する表示装置、10は輝尽励起光と輝尽発光とを分離し、輝尽発光のみを透過させるフィルターである。

第3図の放射線画像変換装置においては、放射線発生装置3からの放射線Rは被写体4を通して

放射線画像変換パネル5に入射する。この入射した放射線Rは放射線画像変換パネル5の輝尽性蛍光体層に吸収され、そのエネルギーが蓄積され、放射線透過像の蓄積像が形成される。次に、この蓄積像を輝尽励起光源6からの輝尽励起光で励起して輝尽発光として放射させる。

放射される輝尽発光の強弱は、蓄積された放射線エネルギー量に比例するので、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置7で光電変換し、再生装置8によって画像として再生し、表示装置9によって表示することにより、被写体4の放射線透過像を観察することができる。

以上のように本発明の製造方法では、支持体の表面に当該支持体の裏面物質とは熱伝導率が異なる物質からなるパターン層を設け、このパターン層側の面上に輝尽性蛍光体を気相堆積法により堆積させて輝尽性蛍光体層を形成するので、簡単にかつ確実に微細柱状構造の輝尽性蛍光体層が得られる。従って、得られた変換パネルによれば、放射線感度および画像の粒状性のみならず、画像の

- 23 -

鮮鋭性をも十分に満足する放射線画像を形成することができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を比較例と共に説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

#### 〔実施例1〕

第4図に示すように、厚さが1.0mmで表面が平滑な結晶化ガラス板からなる支持体1の表面に、厚さが3000Åのアルミニウム膜からなり、第1図(a)に示すようなパターン形状において、間隔aが50μm、線幅bが5μmの格子状のパターン層2を蒸着法により形成した。

なお、支持体1の表面物質(結晶化ガラス板)の熱伝導率Ksは1.5W/m・Kであり、パターン層2の熱伝導率Kpは237W/m・Kである。

パターン層2が設けられた支持体1を蒸着装置内に配置し、蒸着源容器内にRbBr:Te(輝尽性蛍光体の材料)を充填して、この蒸着源容器を蒸着装置内に配置した。

- 24 -

蒸着装置内を排気し、パターン層2を有する支持体1の全体をその裏面側に配置されたヒータにより加熱して、支持体1の全体の温度を100℃に設定し、蒸着装置内にArガスを導入して、雰囲気圧力を $1 \times 10^{-4}$ Torrに設定した。

以上の条件下において、抵抗加熱により蒸着源容器内の輝尽性蛍光体を蒸発させてこれを支持体1のパターン層2側の表面に堆積させて、微細柱状構造からなる層厚が100μmの輝尽性蛍光体層を形成し、変換パネルAを製造した。

なお、輝尽性蛍光体層の堆積速度は2μm/分となるように制御した。

以上のようにして得られた変換パネルAの輝尽性蛍光体層の断面および表面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、支持体上に設けた微細なパターン層2に沿って輝尽性蛍光体層の層厚方向にクラックが存在していて良好な微細柱状構造の輝尽性蛍光体層が形成されていた。

また、変換パネルAに管電圧80kVのX線を10mR照射した後、半導体レーザ光(波長780nm)

- 25 -

—735—

- 26 -

で輝尽励起し、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光を光検出器（光電子増倍管）で光電変換し、この信号を再生装置によって画像として再生し、得られた画像により、画像の変調伝達関数（MTF）を調べ、画像の鮮鋭性を評価したところ、後述する比較例 1 の場合を 100 とするとき 120（相対値）と高い値を示し、画像の鮮鋭性が高いことが確認された。なお、変調伝達関数（MTF）は、空間周波数が 2 サイクル/mm の時の値である。

## 〔実施例 2〕

実施例 1 において、支持体 1 を、厚さが 1.0mm のアルミニウム板からなる支持体に変更し、パターン層 2 を、厚さが 3000 Å の金（Au）膜からなり、間隔 a が 30 μm、線幅 b が 10 μm の格子状のパターン層に変更したほかは、実施例 1 と同様にして変換パネル B を製造した。

なお、支持体 1 の表面物質（アルミニウム板）の熱伝導率 K<sub>s</sub> は 36 W/m・K であり、パターン層 2 の熱伝導率 K<sub>p</sub> は 315 W/m・K である。

この変換パネル B について、実施例 1 と同様に

して SEM により観察したところ、実施例 1 と同様にクラックが存在していて良好な微細柱状構造の輝尽性蛍光体層が形成されていた。

また、変換パネル B について、実施例 1 と同様にして鮮鋭性を評価したところ、110（相対値）と高い値を示し、鮮鋭性が高いことが確認された。

## 〔実施例 3〕

実施例 1 において、支持体 1 を、厚さが 0.3mm の C・PET（カーボンポリエチレンテレフタレート）からなる支持体に変更し、パターン層 2 を、厚さが 3000 Å のアルミニウム膜からなり、間隔 a が 30 μm、線幅 b が 10 μm の格子状のパターン層に変更したほかは、実施例 1 と同様にして変換パネル C を製造した。

なお、支持体 1 の表面物質（C・PET）の熱伝導率 K<sub>s</sub> は 0.2 W/m・K であり、パターン層 2 の熱伝導率 K<sub>p</sub> は 237 W/m・K である。

この変換パネル C について、実施例 1 と同様にして SEM により観察したところ、実施例 1 と同様にクラックが存在していて良好な微細柱状構造

の輝尽性蛍光体層が形成されていた。

また、変換パネル C について、実施例 1 と同様にして鮮鋭性を評価したところ、120（相対値）と高い値を示し、鮮鋭性が高いことが確認された。

## 〔実施例 4〕

実施例 1 において、支持体 1 を、厚さが 0.3mm のアルミニウム板からなる支持体に変更し、パターン層 2 を、厚さが 5.000 Å のフォトリソグ材料からなり、間隔 a が 5 μm、線幅 b が 50 μm の島状のパターン層に変更したほかは、実施例 1 と同様にして変換パネル D を製造した。

なお、支持体 1 の表面物質（アルミニウム）の熱伝導率 K<sub>s</sub> は 237 W/m・K であり、パターン層 2 の熱伝導率 K<sub>p</sub> は 0.2 W/m・K である。

この変換パネル D について、実施例 1 と同様にして SEM により観察したところ、実施例 1 と同様にクラックが存在していて良好な微細柱状構造の輝尽性蛍光体層が形成されていた。

また、変換パネル D について、実施例 1 と同様にして鮮鋭性を評価したところ、115（相対値）

と高い値を示し、鮮鋭性が高いことが確認された。

## 〔実施例 5〕

実施例 1 において、パターン層を第 1 図(b)に示すような六角形状のパターン形状に変更したほかは、実施例 1 と同様にして変換パネル E を製造した。

この変換パネル E について、実施例 1 と同様にして SEM により観察したところ、実施例 1 と同様にクラックが存在していて良好な微細柱状構造の輝尽性蛍光体層が形成されていた。

また、変換パネル E について、実施例 1 と同様にして鮮鋭性を評価したところ、120（相対値）と高い値を示し、鮮鋭性が高いことが確認された。

## 〔実施例 6〕

実施例 1 において、パターン層を第 1 図(c)に示すような格子状のパターン形状に変更したほかは、実施例 1 と同様にして変換パネル F を製造した。

この変換パネル F について、実施例 1 と同様にして SEM により観察したところ、実施例 1 と同様にクラックが存在していて良好な微細柱状構造

の輝尽性蛍光体層が形成されていた。

また、変換パネルFについて、実施例1と同様にして鮮鋭性を評価したところ、120（相対値）と高い値を示し、鮮鋭性が高いことが確認された。

#### 〔比較例1〕

実施例1において、パターン層2を設けない場合は、実施例1と同様にして比較用の変換パネルaを製造した。

この変換パネルaについて、実施例1と同様にしてSEMにより観察したところ、クラックが発生しておらず、微細柱状構造が不十分であった。

また、変換パネルaについて、実施例1と同様にして鮮鋭性を評価したところ、100（相対値）と実施例1の変換パネルAよりも劣っていた。

以上の実施例および比較例の内容を第1表にまとめて示す。

第1表

実施例	支持体の表面物質 ( $Ks:W/m \cdot K$ )	パターン層				クラックの発生 の有無	面発の鮮鋭性 (相対値)
		材料 ( $Kp:W/m \cdot K$ )	形状	間隔a	間隔b		
実施例1	結晶化ガラス ( $Ks=1.5$ )	アルミニウム ( $Kp=237$ )	第1図(a)	50 $\mu m$	5 $\mu m$	あり	120
実施例2	アルミナ ( $Ks=36$ )	金(Au) ( $Kp=315$ )	第1図(a)	30 $\mu m$	10 $\mu m$	あり	110
実施例3	C・P・E ( $Ks=0.2$ )	アルミニウム ( $Kp=237$ )	第1図(a)	30 $\mu m$	10 $\mu m$	あり	120
実施例4	アルミニウム ( $Ks=237$ )	レジスト材 ( $Kp=0.2$ )	第1図(a)	5 $\mu m$	50 $\mu m$	あり	115
実施例5	結晶化ガラス ( $Ks=1.5$ )	アルミニウム ( $Kp=237$ )	第1図(b)	50 $\mu m$	5 $\mu m$	あり	120
実施例6	結晶化ガラス ( $Ks=1.5$ )	アルミニウム ( $Kp=237$ )	第1図(c)	50 $\mu m$	5 $\mu m$	あり	120
比較例1	結晶化ガラス ( $Ks=1.5$ )	—	—	—	—	なし	100

- 31 -

以上の第1表より明らかなように、実施例で得られた変換パネルA～Fは、比較例で得られた変換パネルaに比較して、鮮鋭性が格段に優れている。

また、実施例で得られた変換パネルA～Fについて、放射線感度および粒状性を評価したところ、いずれも十分なものであった。

#### 〔発明の効果〕

以上詳細に説明したように、本発明の製造方法によれば、支持体の表面に当該支持体の表面物質とは熱伝導率が異なる物質からなるパターン層を設け、このパターン層側の面上に輝尽性蛍光体を気相堆積法により堆積させて輝尽性蛍光体層を形成するので、熱伝導率の相対的に低い部分に選択的に輝尽性蛍光体が堆積するようになり、その結果、クラック（亀裂）が輝尽性蛍光体層の膜厚方向に生じるようになり、優れた微細柱状構造からなる輝尽性蛍光体層が得られる。従って、放射線感度および画像の粒状性のみならず、画像の鮮鋭性をも十分に満足する放射線画像を形成できる放

射線画像変換パネルを比較的簡単に製造することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(a), (b), (c)はそれぞれ支持体の表面にパターン層が設けられた状態を示す平面図、

第2図は第1図(a)の縦断端面図、

第3図は放射線画像変換装置の概略を示す説明図、

第4図は実施例に係る支持体およびパターン層の端面図である。

- 1…支持体
- 2…パターン層
- 3…放射線発生装置
- 4…被写体
- 5…放射線画像変換パネル
- 6…輝尽性起光源
- 7…光電変換装置
- 8…再生装置
- 9…表示装置
- 10…フィルター

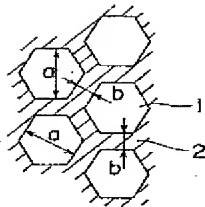
代理人 弁理士 大井 正彦



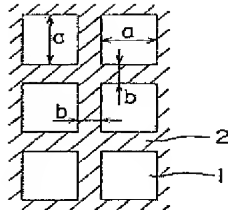
- 33 -

- 34 -

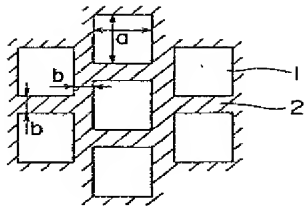
※ 1 図 (b)



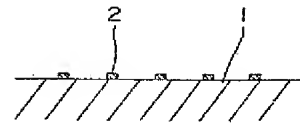
※ 1 図 (a)



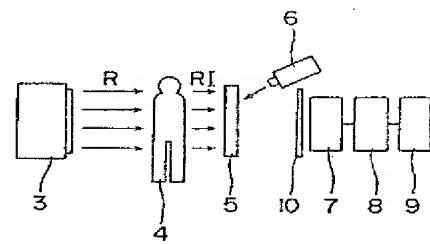
※ 1 図 (c)



※ 2 図



※ 3 図



※ 4 図

